(11)Publication number:

2003-268047

(43)Date of publication of application: 25.09.2003

(51)Int.CI.

C08F220/12 CO8F 2/00 //(C08F220/12 C08F220:20 )

(21)Application number: 2002-068539

(71)Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing:

13.03.2002

(72)Inventor: SUGAMOTO HIDEMASA

KAWAI OSAMU

HATAKEYAMA HIROKI

### (54) METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC RESIN PLATE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an acrylic resin plate having excellent heat resistance and externals.

SOLUTION: This method for producing acrylic resin plate comprises adding 0.001-1 mass pt. polymerization initiator having a 10 hr half life temperature of ≥80° C and 0.001-1 mass pt. polymerization initiator having a 10 hr half life temperature of ≤70° C to 100 mass pts. mixture (C) comprising 30-65 mass pts. mixture (A) comprising 70-99 mass % monoethylenic unsaturated monomer unit containing a methacrylic alkyl ester having a 1-4C alkyl and 1-30 mass % (co)polymer comprising monoethylenic unsaturated monomer unit containing a methacrylic alkyl ester having a 1-4C alkyl and 35-70 mass pts. multifunctional (meth)acrylate (B) having two or more (meth)acryloyl groups to obtain a polymerizable mixture and polymerizing/curing the mixture.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

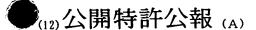
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19)日本国特許庁 (JP)



## 特開2003—268047

(P2003-268047A) (43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I デーマコート'(参考
C08F220/12		C08F220/12 4J011
2/00		2/00 B 4J100
//(C08F220/12		C08F220:20
220:20	)	
		審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)
(21)出願番号	特願2002-68539(P2002-68539)	(71)出願人 000006035
		三菱レイヨン株式会社
(22)出願日	平成14年3月13日(2002.3.13)	東京都港区港南一丁目6番41号
		(72)発明者 菅本 秀征
		広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
		ン株式会社大竹事業所内
		(72)発明者 川合 治
		広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
		ン株式会社大竹事業所内
		(72)発明者 畠山 宏毅
		広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
		ン株式会社大竹事業所内
		最終頁に続く

#### (54)【発明の名称】 アクリル系樹脂板の製法・

#### (57)【要約】

[課題] 耐熱性、外観の良好なアクリル系樹脂板の製法を提供する。

【解決手段】 炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共) 重合体1~30質量%とからなる混合物(A)30~65質量部と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)35~70質量部との混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が70℃以下の重合開始剤0.001~1質量部を含有させて重合性混合物とし、その重合性混合物を重合硬化するアクリル系樹脂板の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1~4のアルキル基を有するメタ クリル酸アルキルエステ ルを含むモノエチレン 性不飽和 単量体70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基 を有するメタクリル酸ア ルキルエステルを含むモノエチ レン性不飽和単量体単位からなる(共) 重合体 1~30 質量%とからなる混合物 (A) 30~65質量部と、2 個以上の(メタ) アクリ ロイル基を有する多官能(メ タ) アクリレート (B) 35~70質量部との混合物 (C) 100質量部当たり、10時間半減期温度が80 10 ℃以上の重合開始剤 0. 001~1質量部と1 0時間半 減期温度が70℃以下の 重合開始剤0.001 ~1質量 部を含有させて重合性混合物とし、その重合性混合物を 重合硬化するアクリル系 樹脂板の製造方法。

【請求項2】 炭素数1~4のアルキル基を有するメタ クリル酸アルキルエステ ルを含むモノエチレン 性不飽和 単量体70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基 を有するメタクリル酸ア ルキルエステルを含む モノエチ レン性不飽和単量体単位からなる(共) 重合体 1~30 質量%とからなる混合物 (A) 30~65質量部と、2 20 個以上の(メタ) アクリ ロイル基を有する多官能(メ タ) アクリレート (B) 35~70質量部との混合物 (C) 100質量部当たり、10時間半減期温度が80 ℃以上の重合開始剤 0. 001~1質量部と 1 0時間半 減期温度が50~70℃の重合開始剤0.001~1質 量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤 0.001~1質量部を含有させて重合性混合物とし、 その重合性混合物を重合硬化するアクリル系樹脂板の製 造方法。

[請求項3] 多官能 (メタ) アクリレート単位が、下 30 記一般式(1)で示される化合物である請求項1または 請求項2に記載のアクリル系樹脂板の製造方法。

[
$$\{L 1\}$$
]

 $R^1$ 
 $R^3$ 
 $R^2$ 
 $|$ 
 $|$ 
 $CH_2=C-C-O-CH_2-(C)_a-CH_2-O-C-C=CH_2$ 
 $||$ 
 $||$ 
 $||$ 
 $0$ 
 $R^4$ 
 $0$ 

(式中、R¹、R² はH又はCH3、R³、R⁴ はH又 40 は炭素数3以下の炭化水素基、nは0~4の整数を示 す。)

【請求項4】 炭素数1~4のアルキル基を有するメタ クリル酸アルキルエステルがメタクリル酸メ チルである 請求項1~3のいずれかに記載のアクリル系樹脂板の製 造方法。

【請求項5】 鋳型に重合性混合物を注入し、重合して 鋳型から剥離する請求項1~4のいずれかに記載のアク リル系樹脂板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、外観の良 好なアクリル系樹脂板の製法に関する。

[0002]

【従来の技術】アクリル系樹脂板は、その優れた光学特 性より、レンズ、自動車部品、照明部品、各種電子ディ スプレー等に使用されているが、髙温で加熱処理加工が 行われる場合には耐熱性が足りないという欠点があっ

【0003】アクリル系樹脂板の耐熱性の改良例として は、メタクリル酸メチルに、αーメチルスチレンを共重 合させてアクリル系樹脂板を得る例があるが、 αーメチ ルスチレンはメタクリル酸メチルと共重合しにくく、残 存モノマーが増えて実際には耐熱性をあげにくい。また α-メチルスチレンが存在することによって得られたア クリル系樹脂板の耐光性が著しく低下する。

【0004】無水マレイン酸とスチレンをメタクリル酸 メチルに共重合させる方法も提案されているが、得られ た樹脂の着色、耐光性に問題がある。

【0005】また、メタクリル酸をメタクリル酸メチル と共重合させる方法があるが、得られる共重合体は平衡 含水率が高く、吸水によって耐熱性の向上が阻害され る。

【0006】メタクリル酸メチルの重合時に多官能モノ マーの添加による架橋構造を導入する例もあげられてい る。例えば、特公平4-75241号公報には主に耐熱 性と耐衝撃性を改良する目的でメタクリル酸メチル単独 重合体とメタクリル酸メチルとからなる組成物に、アル キレングリコールの多官能(メタ)アクリレートを添加 して鋳込重合する方法が提案されている。しかし、該発 明では十分な耐熱性を有さず、この方法で十分な耐熱性 を得るためには多官能(メタ)アクリレートを大量に添 加する必要があり、その際には、得られた樹脂の外観が 悪化する問題があった。特開昭63-30510号公報 には耐熱性、外観を改良する目的でアルキルメタクリレ ート単量体と(メタ)アクリレート系架橋剤を配合して 部分重合してなるアルキルメタクリレート系シラップと 架橋剤とからなる組成物を鋳込重合する方法が提案され ている。しかし、この方法では架橋剤を配合してシラッ プを調製する際にゲル化が起こりやすいという問題点が あった。特開昭61-225207号公報には外観を改 良する目的で架橋剤とアルキルメタクリレート系重合体 の比率を一定領域に規定する方法が提案されている。し かしながら該発明では多官能性単量体20質量%を超え る実施の記載がなく耐熱性が不十分であり、また耐熱性 が高く、且つ、外観に優れた樹脂板を得るためには組成 上の制約があり、工業化する際の支障となっていた。特 開平9-25305号公報にはメチルメタクリレートを 主体とする単量体とアリル(メタ)アクリレートとを、

50 ラジカル重合開始剤として10時間半減期温度が75℃

を境に高いものと低いものでその上が5℃以上隔たっている少なくとも2種を用しいて注型重合するアクリル系樹脂板の製造方法が提案されている。しかし、この方法ではアリル基の重合性が悪く、十分な耐熱性が得られない問題点があった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、外観が向上したアクリル系付脂板の製法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、炭素数 1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体 70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共)重合体1~30質量%とからなる混合物(A)30~65質量部と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)35~70質量部との混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が70℃以下の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が70℃以下の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が70℃以下の

【0009】また、本発明の要旨は、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共)重合体1~30質量%とからなる混合物(A)30~65質量部と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)35~70質量部との混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50~70℃の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50~元の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部を含有させて重合性混合物とし、その重合性混合物を重合硬化するアクリル系樹脂板の製造方法にある。

【0010】前記多官能 (メタ) アクリレート単位は、下記一般式(1) で示さ れる化合物であることが好ましい。

[0011]
[(£2]

$$R^1$$
 $R^8$ 
 $R^2$ 
 $|$ 
 $CH_2=C-C-0-CH_2-(C)_1-CH_2-C-C-C=CH_2$ 
 $|$ 
 $0$ 
 $R^4$ 
 $0$ 
(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はH文はCH<sub>3</sub>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はH又は炭素数3以下の炭化水素基、nは0~4の整数を示す。)

また前記炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル 酸アルキルエステルは、メタクリル酸メチルであること が好ましい。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明における混合物 (A) は、 炭素数 1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキ 10 ルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体 70~9 9質量%と、炭素数 1~4のアルキル基を有するメタク リル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単 量体単位からなる(共) 重合体 1~30質量%からな る。

【0013】炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体の含有量は、混合物(A)中、70~99質量%の範囲である。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体が70質量%以上の場合は耐熱性が向上し、99質量%以下の場合は外観が向上する傾向がある。

【0014】炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n ー プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n ー ブチル、メタクリル酸iーブチル、メタクリル酸 t ー ブチル等が挙げられる。これらは併用することもできる。これらのなかでもメタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0015】炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体全量中の炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単位の含有量は、50質量%以上であることが好ましい。

【0016】炭素数1~4のアルキル基を有するメタク リル酸アルキルエステル以外のモノエチレン性不飽和単 量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、アクリ ロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メ チル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタ クリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、 メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メ タクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メ タクリル酸イソボルニル、メタクリル酸グリ シジル、メ - タクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタク リル酸 2 -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、 メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエ チル等が挙げられる。これらは併用することもできる。 【0017】炭素数1~4のアルキル基を有するメタク リル酸アルキルエステル以外のモノエチレン性不飽和単 量体の含有量は、炭素数1~4のアルキル基を有するメ 50 タクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽 5

和単量体100質量%中、50質量%以下であることが好ましい。50質量%以下であると、透明性が向上する傾向があり、また耐熱性が向上することがある。

【0018】 炭素数 1~ 4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル を含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共) 重合体の含有量は、混合物

(A) 中、1~30質量%の範囲である。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共)重合体が1質量%以上の場合は外観が向上し、30質量% 10以下の場合は耐熱性が向上する傾向がある。

【0019】炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル としては、前述のものが挙げられる。

[0020] 炭素数 1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体単位からなる(共) 重合体とは、炭素数 1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単独重合体あるいは炭素数 1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルおよびこれと共重合し得るモノ 20エチレン性不飽和単量体との共重合体である。(以下、この重合体あるいは共重合体を適宜、「(共)重合体」という)(共)重合体中、メタクリル酸アルキルエステル単位の合有量は50質量%以上であることが好ましい。

【0021】炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル以外のモノエチレン性不飽和単量体としては、前述のものが挙げられる。

【0022】本発明における2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)とは、2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート、または2個以上の メタクリロイル基を有する多官能メタクリレートのこと である。これらのものを併用することもできる。これら は、一般式(1)で示される化合物であることが好ましい。

【0023】一般式(1)で表される化合物としては、エチレングリコールジメ タクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3ープロパンジオールジメタクリレート、1,4ープチレング リコールジメタクリレート、2ーメチルー1,3ープロパンジオールジメタクリレート、2・メチルー1,3ープロパンジ オールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2,2'ージメチルー1,4ープタンジオールジメタ クリレート等が挙げられる。透明性向上の点から最も好 ましいのはネオペンチルグリコールジメタクリレートである。一般式(1)において、nが1以上の場合は外観が良好になり、nが4以下の場合は耐熱性が向上する傾向がある。これらは併用することができる。

【0024】本発明における混合物(C)は、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和単量体70~99質量%と、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを含むモノエチレン性不飽和 単量体単位からなる(共)重合体1~30質量%とからなる混合物(A)30~65質量部と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)35~70質量部とからなる。

【0025】混合物(A)の含有量は、混合物(C)100質量部中、30~65質量部の範囲である。30質量部以上であると外観が向上し、65質量部以下であると耐熱性が向上する傾向がある。

【0026】2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)の含有量は、混合物(C)100質量部中35~70質量部の範囲である。多官能(メタ)アクリレート(B)が35質量部以上の場合は耐熱性が向上し、70質量部以下の場合は外観が良好になる傾向がある。

【0027】10時間半減期温度が80℃以上の重合開 始剤としては、1,1'-アゾビス(シクロ ヘキサン-1-カルボニトリル) (10時間半減期温度88℃)、 2, 2'-アゾピス(2, 4, 4-トリメチルペンテ ン) (10時間半減期温度110℃)、2 — シアノー2 ープロピラゾホルムアミド(10時間半減期温度104 ℃)、ジクミルパーオキサイド(10時間半減期温度1 17℃) t-ブチルクミルパーオキサイド (10時間半 減期温度121℃) ジーtーブチルパーオキ・サイド(1 0時間半減期温度126℃)、t-ブチルパーオキシー 3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート(1 0時間半減 期温度100℃)、t - ブチルパーオキシラ ウレート (10時間半減期温度95℃)、t-ブチルパーオキシ アセテート(10時間半減期温度103℃)、ジーt-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレー ト (10時 間半減期温度83℃)、ジーtーブチルパーオキシアゼ レート (10時間半減期温度99℃)、t - プチルパー オキシアリルカーボネート(10時間半減期温度94 **℃**)、t-ブチルパーオキシイソプロピルカ ーボネート (10時間半減期温度97℃)、1,1-ジーtーブチ ルパーオキシシクロヘキサン(10時間半減期温度97 ートリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度95  $\mathbb{C}$ )、1.1-ジ-t-ヘキシルパーオキシー3,3, 5-トリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度8 7℃) などが挙げられる。これらは併用する こともでき る。10時間半減期温度の上限は、130℃であること が好ましい。

【0028】混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤はO.001~ 1質量部の範囲であり、0.005~0.5質量部の範 囲であることが好ましい。 0. 賃量部以上であると耐熱性が向上し、1質量部以下であると残存開始剤が減少し熱安定性が良好にできる傾向がある。

【0029】10時間半2減期温度が70℃以下の重合開 始剤としては、2、2'一アゾピス(2,4-ジメチル - 4メトキシパレロニト リル)(10時間半減期温度3 0℃)、2、2′-アゾピス(2、4-ジメチルパレロ ニトリル) (10時間半2減期温度51℃)、2,2′-アゾピスイソブチロニト リル(10時間半減期温度65 °C)、2,2'-アソビス(2-メチルブチロニトリ ル) (10時間半減期温 **度**67℃)、アセチルシクロへ キシルスルホニルパーオ キサイド (10時間半減期温度 27℃)、イソブチリルノパーオキサイド(10時間半減 期温度33℃)、クミルノペーオキシネオデカノエート (10時間半減期温度3 7℃)、ジーイソプロピルパー オキシカーポネート (1 0時間半減期温度41℃)、ジ -アリルパーオキシジカ ーボネート(10時間半減期温 度39℃)、ジーnープロピルパーオキシジカーボネー ト(10時間半減期温度 41℃)、ジーミリスチルパー オキシジカーボネート (10時間半減期温度41℃)、 クミルパーオキシネオへ キサノエート(10時間半減期 温度41℃)、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジ カーボネート(10時間 半減期温度43℃)、ジ(メト キシイソプロピル) パー オキシジカーボネート(10時 間半減期温度44℃)、 ジ(2-エチルヘキシル)パー オキシジカーボネート (10時間半減期温度44℃)、 t-ヘキシルパーオキシ ネオデカネート(10時間半減 期温度45℃)、ジ(3 ーメチル-3-メトキシブチ ル)パーオキシジカーボ ネート(10時間半減期温度4 7  $^{\circ}$   $^$ 時間半減期温度47℃)、t-ヘキシルパーオキシネオ ヘキサノエート (10時間半減期温度50℃)、t-ブ チルパーオキシネオヘキ・サノエート(10時間半減期温 度52℃)、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキサイ ド (10時間半減期温度 53℃)、t-ヘキシルパーオ キシピパレート(10時間半減期温度53℃)、t-ブ チルパーオキシピパレー ト(10時間半減期温度55 (C)、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサ イド(10時間半減期温度60℃)、オクタノイルパー オキサイド (10時間半減期温度62℃)、デカノイル パーオキサイド(10時間半減期温度62℃)、ラウロ イルパーオキサイド (1 0時間半減期温度62℃)、ク ミルパーオキシオクトエート(10時間半減期温度65 ℃)、アセチルパーオキサイド(10時間半減期温度6 8℃)などが挙げられる。これらは併用することもでき る。10時間半減期温度の下限は20℃以上であること が好ましい。

【0030】混合物(C) 100質量部当たり、10時 し、加熱炉に入れて40~70℃で2~5時間半減期温度が70℃以下の重合開始剤は0.001~ ~150℃で1~6時間重合硬化を行い、釘1質量部の範囲であり、0.01~0.5質量部の範囲 50 してアクリル系樹脂板を得ることができる。

であることが好ましい。 0.01質量部以上であると 重合が良好に進行し、1質量部以下であると重合度が高くなり耐熱性が向上する傾向がある。

【0031】また、本発明の重合性混合物には、 混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50~70℃の重合開始剤0.001~1質量部と10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤0.001~1質量部を含有させることが好ましい。

【0032】10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤としては、前述のものが挙げられる。

【0033】10時間半減期温度が50~70℃の重合開始剤、10時間半減期温度が50℃未満の重合開始剤としては、前述の10時間半減期温度が70℃以下の重合開始剤から、それぞれの10時間半減期温度を有するものが挙げられる。

【0034】混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が80℃以上の重合開始剤は0. O01~1質量部の範囲であり、0.005~0.5質量部の範囲であることが好ましい。0.001質量部以上であると耐熱性が向上し、1質量部以下であると残存開始剤が減少し熱安定性が良好になる傾向がある。

【0035】混合物(C)100質量部当たり、10時間半減期温度が50~70℃の重合開始剤は0.001~1質量部の範囲であり、0.01~0.5質量部の範囲であることが好ましい。0.001質量部以上であると重合が良好に進行し、1質量部以下であると重合度が高くなり耐熱性が向上する傾向がある。

【0036】混合物(C)100質量部当たり、10時 間半減期温度が50℃未満の重合開始剤は0. 001~ 1質量部の範囲であり、0.01~0.5質量部の範囲 であることが好ましい。0.001質量部以上 であると 白化、ヒケ等の外観が良好になり、1質量部以一下である と重合度が高くなり耐熱性が向上する傾向がある。 ここ で「ヒケ」とは樹脂板表面の窪み状欠陥のこと である。 【0037】重合は、公知の方法で可能であるが、鋳型 に重合性混合物を注入し、重合して鋳型から剥倒性する鋳 込重合法が好ましい。炭素数1~4のアルキル基を有す るメタクリル酸アルキルエステルとしてメタク リル酸メ チルを使用する鋳込重合の方法を以下に例示するが、こ れに限定されない。はじめにメタクリル酸メチノレ、メタ クリル酸メチル単位を含有する(共) 重合体、 多官能 (メタ) アクリレート、更に、必要により共重合可能な 他のモノエチレン性不飽和単量体を吸引瓶中に仕込み攪 拌して重合性混合物とする。その重合性混合物 に重合開 始剤を添加した後、真空脱気を行って、一対の 強化ガラ スシートにガスケットを挟んで構成された鋳型 に注入 し、加熱炉に入れて40~70℃で2~5時間、100 ~150℃で1~6時間重合硬化を行い、鋳型から剥離 9

【0038】なお、強化プラスシートに代えて、鏡面SUSシート、表面に細かな凹凸を付けたガラスシート、対向して走行する鏡面SUS製のエンドレスベルトを鋳型として使用することもできる。また、重合温度、時間は適宜選択できる。

[0039] 本発明のア クリル系樹脂板の板厚は0.5 ~5 mmであることが好 ましい。板厚が0.5 mm以上であると塊状重合による 製板時に、アクリル系樹脂板を鋳型から剥離させる時に 割れが発生しにくくなり、5 m以下であると重合時に 板割れしにくくなる傾向がある。

【0040】なお、重合性混合物には必要に応じて、着色剤、離型剤、酸化防止剤、安定剤、帯電防止剤、抗菌剤、難燃剤、耐衝撃改質剤、光安定剤、紫外線吸収剤、光拡散剤、重合禁止剤、 連鎖移動剤、重合調節剤等を添加することができる。

【0041】本発明の製法で得られたアクリル系樹脂板は、アクリル系樹脂の優れた光学特性を維持したまま、耐熱性、外観を大きく改良することができたものであり、白熱灯カバー、ハロゲンランプカバー等の発熱光源20の周辺材料、衣類乾燥機、電子レンジ、オーブンなどの加熱家電機器の部品、眼鏡レンズ、サングラスレンズ、カメラ用レンズ、ピデオカメラ用レンズ、ゴーグル用レンズ、コンタクトレンズなどの光学レンズ用、メーターカバー等の車載部品、車載用のオーディオ機器部品、車載用のディスプレイ装置部品、車載用ナビゲーションステム部品などの車載材料に、さらには、プラズマディスプレイ装置、液晶ディスプレイ装置、プロジェクション式ディスプレイ装置等、各種ディスプレイ装置の前面板、液晶ディスプレイの光導光板などの各種ディスプレイの代きる。30イの部材に用いることができる。

【0042】また樹脂板上にITOなどの透明導電膜を形成し、透明導電膜材料としての利用が可能で、コンデンサ、抵抗体などの電気、部品回路材料、電子写真や静電記録などの複写用材料、 液晶ディスプレイ用、エレクトロクロミックディスプレイ用、エレクトロルミネッセンスディスプレイ用、タッ チパネル用の信号入力用透明電

極、太陽電池、光増幅器などの光電変換素子の他、帯電 防止用、電磁波遮蔽用、面発熱体、センサーなどの各種 用途に用いることができる。

[0043]

【実施例】以下、実施例によりこの発明を具体的に説明する。耐熱性はJIS-K7207に示された荷重たわみ温度の測定法に準拠して測定した。

【0044】樹脂板の光学特性はJIS-K7105に 示されるヘーズの測定法に準拠して測定した。外観は目 10 視により、白化、ヒケ等の欠陥の無いものを○、板の面 積比10%以内で欠陥が有るものを△、板の面積比で1 0%を超えて欠陥があるものを×とした。

【0045】 [実施例1] メタクリル酸メチル重合体 7. 5質量%とメタクリル酸メチル92. 5質量%とか らなる混合物(A)50質量部とネオペンチルグリコー ルジメタクリレート(B)50質量部との混合物(C) 100質量部当たり、重合開始剤として2, 2'-アゾ ピス(2,4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリ ル) (10時間半減期温度30℃)0.03質量部、t -ヘキシルパーオキシピバレート(10時間半減期温度 53℃) 0.01質量部、t-ブチルパーオキシイソブ ロピルカーボネート(10時間半減期温度97℃)0. 0 1 質量部、重合調節剤としてテルピノレン 0.05 質量部を混合し、吸引瓶中に仕込み攪拌し、 真空脱気を 行い重合性混合物を得た。次にその重合性混合物を、間 隔1.7mmの一対の強化ガラスシートにガスケットを 挟んで構成された鋳型に注入し気泡を除いた後、加熱炉 に入れて55℃で1時間、50℃で1時間、 続いて13 0℃で2時間重合を行い厚みが1mmのアクリル系樹脂 板を製造した。冷却後このアクリル系樹脂板を剥離して 取り出したところ、白化やヒケのない良好な外観を有し ていた。この樹脂板のヘーズを測定したところ0.2% であり、良好な透明性を示した。また荷重たわみ温度は 185℃であった。原料の組成の一部と評価結果とを表 1に示す。

[0046]

【表1】

	1	
1		

	11 1									
	メタクリル メタクリル酸メテル メチル 重合体		多官能(メタ)アクリレート		重合開始剤		荷堂 たわみ	^-x	外機	
	(黄皇部)	数平地 分子量	(黄量部)	推新	(質量部)	粗軟	(黄量部)	<b>建度</b> (°C)	(%)	
実施包91 40	46.25	450000	3.75	オオーンタルナリコール	50	ADMVN	0.03	185	0.2	0
				5'1313V-1		HPP	0.01	1		
		ŀ	İ			BPIC	0.01	1		
美施包列2	46.25	450000	3.75	オオペンゲルグリコール	50	ADMVN	0.03	189	0.2	0
				1/1999V-h		HPP	0.01	]		
		ŀ				BPIC	0.015			
<b>美雄智</b> 37.00	37.00	450000	3.00	ネオペンタルグリコール	60	ADMVN	0.03	>200	0.2	0
	1			ジメタタフレート		HPP	0.01	1		
		Ì				BPIC	0.01	1		
<b>*16-6944</b> 50.8	50,87	450000	4.13	ネオペンタルグリコール	45	ADMVN	0.03	164	0.2	0
~~~	00.0.	1		ン1999V-1		HPP	0.01	1		
	İ	1	1 .		ŀ	BPIC	0.02	1		<b>I</b>
<b>実施49</b> 15 46.5	46.25	450000	3.75	はカンタルグリコール	50	ADVN	0.01	181	0.2	Δ
~~~		1		シメタクタレート	i	AIBN	0.02	1 .		1
į	İ	1	1			BPIC	0.01	1 >		·
<b>突進 6</b> 可6	55.50	450000	4.5	エクレングリコール	40	ADVN	0.01*	`"183	0.7	.,Δ
				V1999V-1		AIBN	0.02 -	1		>
	1	i				BPIC	0.01	] <u> </u>	L	. *
比较例1	50.00	_	0	ネナヘンテルナリコール	50	ADMVN	0.03	184	0.2	×
	1			1/1999V-1		HPP	0.01	]	-4	ļ
	1	Į.	Į.	1	1	BPIC	0.01	1	<u> </u>	<u> </u>
比較 1912	50.87	450000	4.13	ネオペンテルグリコール	45	ADMVN	0.03	154	0.2	0
	1		1	シメタクタレート	ļ	HPP	0.01	]·		نبغ
H-82-043	64.75	450000	5.25	ネオペングルグリコール	30	ADMVN	0.03	. 140	(0.2	r O
	1	1		ンメタタタレート	l	HPP	0.01	] ~~~		
	1					BPIC	0.01	1	L	<u>L</u>
比較- <b>97</b> 4	46.25	450000	3.75	ネオペンテルグリコール	50	BPIC	0.02	T -	Τ-	×
				V1979V-1		<u> </u>				割

ADMVN:2, 2'ーアゾピス(2, 4ージメチルー4ーメトキシパレロニトリル) 10時間半該期温度80℃

HPP:tーヘキシルバーオキシピパレート 10時間半減期温度53℃

BPIC:tープチルパーオキシイソプロピルカーボネート 10時間半被別程度97℃ ADVN:2, 2'-アンピス(2, 4-ジメチルパレロニトリル) 10時間半被別程度51℃

AIBN: 2, 2'-アンピスインプチロニトリル) 10時間半級規程度65℃

[実施例 $2\sim6$ 、比較例  $1\sim4$ ] 表1に示す原料の組成以外は実施例1と同様に して樹脂板を製造した。その評価結果を表1に示す。実施例 $2\sim6$ では良好な外観、透明性、耐熱性を示した。 しかし比較例 $1\sim3$ では耐熱性が低下したり、割れが生 じたりして良好な外観を得ることはできない等の問題があった。

#### [0047]

【発明の効果】本発明の アクリル系樹脂板は、アクリル系樹脂の優れた光学特性 を維持したまま、耐熱性、外観

を大きく改良することができたものであり、発熱光源の 周辺材料、加熱家電機器の部品、光学レンズ用、車載部 品、車載材料に、さらには、前面板、光導光板などの各 種ディスプレイの部材に用いることができる。

【0048】また樹脂板上にITOなどの透明導電膜を 形成し、透明導電膜材料としての利用が可能で、電気部 品回路材料、複写用材料、信号入力用透明電極、光電変 換素子の他、各種用途に用いることができる。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 GA00 GB07

4J100 AB02P AB03P AJ02Q AL03P
AL03Q AL04Q AL05Q AL08Q
AL62R AL66R BA04Q BC04Q
BC43Q BC53Q CA03 DA01
DA02 FA08 FA18 JA32 JA43

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.